

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

23. 4. 2004

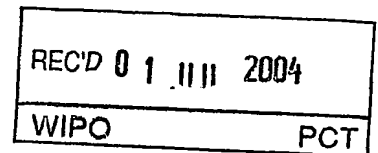
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 4月25日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-122978
[ST. 10/C]: [JP2003-122978]

出 願 人
Applicant(s): HOYA株式会社

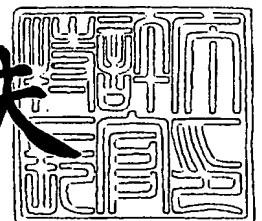


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 D2412-HOY

【提出日】 平成15年 4月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00
H01L 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社
内

【氏名】 川副 博司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社
内

【氏名】 柳田 裕昭

【特許出願人】

【識別番号】 000113263

【氏名又は名称】 H O Y A 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086368

【弁理士】

【氏名又は名称】 萩原 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 041793

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極材料および半導体素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式 $A_xB_yC_z$ で示される材料からなる電極材料であって、
Aは 1B族金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素、
Bは 8族金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素、
Cは SあるいはSeから選ばれる少なくとも1種の元素、 からなり、
モル比X, Y, Zは $X+Y+Z=1$ で、 $0.20 \leq X \leq 0.35$, $0.17 \leq Y \leq 0.30$, $0.45 \leq Z \leq 0.55$
とする、ことを特徴とする電極材料。

【請求項 2】 請求項 1 記載の電極材料において、
Aの少なくとも一部がCuであり、Bの少なくとも一部がFeである、ことを特徴とする電極材料。

【請求項 3】 II-VI族化合物半導体上に、請求項 1 または 2 に記載の電極材料を接合した、ことを特徴とする半導体素子。

【請求項 4】 少なくとも表面がp型II-VI族化合物半導体で構成された半導体上に、請求項 1 または 2 に記載の電極材料を接合した、ことを特徴とする半導体素子。

【請求項 5】 少なくとも表面が p 型II-VI族化合物半導体で構成された半導体上に接合した正孔注入電極部が、
化合物 $A_xB_yC_z$ とII-VI族化合物半導体半導体との固溶体材料からなる半導体素子であって、

前記化合物 $A_xB_yC_z$ は、請求項 1 または 2 に記載の電極材料からなる、ことを特徴とする半導体素子。

【請求項 6】 請求項 5 記載の半導体素子において、
化合物 $A_xB_yC_z$ とII-VI族化合物半導体との固溶体からなる正孔注入電極部における化合物 $A_xB_yC_z$ 成分が、表面から p 型II-VI族化合物半導体方向に向けて連続的、もしくはステップ的に減少することを特徴とする半導体素子。

【請求項 7】 請求項 3 ～ 6 いずれかに記載の半導体素子において、
II-VI族化合物半導体が、II族元素として少なくとも Zn を含み、VI族元素と

して、S、Se から選ばれる少なくとも一種の元素を含む、ことを特徴とする半導体素子。

【請求項 8】 請求項 3～7 いずれかに記載の半導体素子において、前記半導体素子が半導体発光素子である、ことを特徴とする半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低抵抗正孔注入電極材料とp型II-VI族化合物半導体とのオーミック接合とこれを用いる半導体素子および半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

【特許文献 1】

特開平 07-029924 公報

【特許文献 2】

特開平 07-221348 公報

【特許文献 3】

特公昭 59-18877 公報

【特許文献 4】

特開平 6-333958 公報

【非特許文献 1】

Journal of Crystal Growth, vol.214/215(2000), pp.1064-1070 / K. Kitamura et al.

【非特許文献 2】

Journal of Crystal Growth, vol.138(1994), pp.677-685 / A. Ishibashi et al.

【非特許文献 3】

Applied Physics Letters, vol.61(1992), pp. 3160-3162, / Y. Fan et al.

【非特許文献 4】

「薄膜太陽電池の基礎と応用」小長井 誠 編集, オーム社(2001), pp.175-192

【0003】

<II-VI族化合物半導体の正孔注入電極形成技術>

特許文献1に記載されているように、従来からあるp型半導体のオーミック接合電極形成技術として、

- 1) 半導体のFermi準位位置より大きな仕事関数を有する電極金属を使用する、
 - 2) 電極金属との間に高濃度にドーパされた低抵抗 p^+ 層、いわゆるコンタクト層を形成する、
 - 3) 電極金属と半導体との合金反応を利用する、
- などの3点が一般的に知られている。

【0004】

ZnSeに代表されるII-VI族化合物半導体は、MgTeやZnTeなど少数の例を除いて、そのp型電極として十分に大きな仕事関数を有する金属は存在しない。そこで、p型半導体と電極間のオーミック接合形成のために、コンタクト層を用いる様々な工夫がなされてきた。非特許文献1に記載されているように、ZnTe/ZnSe傾斜構造を形成する、あるいはZnTe/ZnSeのMQW(多量子井戸)構造を形成し、その上にAu等の金属(電極金属)を配置する、というふたつの技術が主に用いられているのが現状である。これは、 $p\text{-ZnTe}$ が 10^{19}cm^{-3} までの正孔濃度のドーパが可能であり(非特許文献2,3)、容易に低抵抗化可能であるためAu等でオーミック接合が形成できることを利用するものである。

【0005】

これらの技術は非特許文献2,3に記載されているとおり、Å単位でZnSeおよびZnTeの膜を多重に積層成膜するものであり、複雑で精密な膜厚制御が必要であり、生産性に限界が生じるという問題がある。

さらに、 $p\text{-ZnTe}$ を利用した電極は必ずしも安定なものではない。非特許文献1に述べられているように、半導体素子の長期稼動によって接触抵抗が増加し、最終的には破壊に至ることが知られている。これは、当初から存在する接触

抵抗によるジュール熱発生によって ZnTe/ZnSe 界面に結晶欠陥が生じるためであると考えられている。

【0006】

また、 ZnTe は毒性を有する物質であり、多量の工業的使用は望ましいものではない。

他の手法による電極は、十分な低抵抗化が困難である、あるいは安定した再現性に乏しいなどの問題から、現在実用化されていないのが現状である。

この他の技術として、コンタクト層としていわゆる p^+ 層を形成するために窒素 N を多量にドーピングして形成する技術なども開示されている（特許文献 1（特開平 07-029924））が、代表的 II-VI 族化合物半導体 ZnSe の N によるアクセプタ密度上限は 10^{18} cm^{-3} であることがわかっており（非特許文献 2）、十分に低抵抗なコンタクト層としての機能はいまだ不十分である。

【0007】

特許文献 2（特開平 7-221348）には、 p 型 II-VI 族化合物半導体の上にコンタクト層として p 型カルコパイライト層を有し、前記 p 型カルコパイライト層の上に金属層を有する電極が開示されている。この技術は、本発明の半導体素子と類似した構成を有する。しかしながら開示されているカルコパイライト層の抵抗率は $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 程度とやや高い。これは、カルコパイライト構造（黄銅鉱構造）を有する物質として、セレン化銅インジウム（ CuInSe_2 ）または硫化銅インジウム（ CuInS_2 ）のいずれかまたはその混晶を選択しているからに他ならない。キャリアの注入を担うカルコパイライト層の抵抗が高いとダイオード特性における電流立ち上り電圧が上昇し、また、動作時の発熱量が大きくなり素子の劣化を引き起こす問題がある。

【0008】

またこれとは別に、 n 型の II-VI 族化合物半導体に正孔を注入する方法として p 型カルコパイライト型化合物半導体を接合し pn 接合を形成する技術が、例えば特許文献 3（特告昭 59-18877）に開示されている。これは II-VI 族化合物半導体が比較的容易に低抵抗 n 型化が可能であるのに対して、 p 型での低抵抗化が技術的に困難であった背景から開発された技術である。特許文献 3（特告昭 59-18877

）では、 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ に容易に p 型化可能なカルコパイライト型（黄銅鉱型）化合物半導体 $\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{Ga}_{1-z}\text{Al}_z\text{S}_2$ を接合する技術が開示されている。これは半導体 p n 接合の p 領域部にカルコパイライト化合物、n 領域に上記 II - VI 族化合物半導体を利用するいわゆるヘテロ接合に関する技術である。なお、この技術は接合形成のための結晶合成技術が困難であることから、また II-VI 族化合物半導体の p 型低抵抗化技術自身が進展したことから、実際には実用に利用されていないのが現状である。

【0009】

なお、カルコパイライト型（黄銅鉱型）化合物は、非特許文献 4 に記載されているように、現在太陽電池の活性部材料として研究開発が盛んに進められているものである。太陽電池用活性部材料として利用されているカルコパイライト型化合物は、8 族元素を含まず、1 eV 以上のバンドギャップを有する $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ 系材料が用いられている（非特許文献 4）。太陽電池応用では、太陽光スペクトルとの整合の点からバンドギャップの大きさが重要である。この値が太陽電池の効率を決定する材料物性であり、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ 系材料が適当な値を有することから、その開発に注力が注がれている現状である。この分野の技術は、カルコパイライト型（黄銅鉱型）化合物を他の半導体と接合し、その電気キャリアを輸送しうる電氣的機能を利用するという点では、本発明と共通するものである。しかしながら、太陽電池が光エネルギーを電気エネルギーに変換する、すなわち光で生じたキャリアを電極へと取り出す技術であるのに対して、本発明は、半導体材料にキャリアを注入する電極に関する技術であるので、明確に異なる分野に属するものである。また、太陽電池用活性部材料として用いられているカルコパイライト型化合物は 8 族元素を含む物質ではない。8 族元素を含むと物質の透明性が失われ、太陽光スペクトルとの整合が損なわれるので、太陽電池に利用することができなくなるためである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

II-VI 族化合物半導体における p 型オーミック接触電極の形成は、作製に複雑かつ繊細な操作を必要とする技術および毒性を有する材料を利用する技術あるい

は再現性に乏しい技術であり、生産性、長期安定性に問題があった。そこで、さらに低抵抗で安定かつ毒性がなく生産性にすぐれた電極を形成する技術が求められている。

本発明の課題は、II-VI族化合物半導体における p 型オーミック接触電極の形成手法として、低抵抗で安定かつ毒性がなく生産性にすぐれた電極を形成する材料を提供し、すぐれた半導体素子を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決し、所望の目的を達成するために、本発明は次のように構成されるものである。なお、付された数字は図1のそれに一致する。

(1) 組成式 $A_xB_yC_z$ (A : 1B族金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素, B : 8族金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素, C : SあるいはSeから選ばれる少なくとも1種の元素) で示される材料からなる電極材料(半導体電極材料)とした。ただし、X,Y,Zは $X+Y+Z=1$ であり、 $0.20 \leq X \leq 0.35$, $0.17 \leq Y \leq 0.30$, $0.45 \leq Z \leq 0.55$ である。

ここで、A,B,Cは必ずしも1種の元素のみに限られず、例えばAはCuとAg, BはFeとNi, CはSとSeを同時に含有するといったように複数の元素を含むこともできる。

そして、本願発明による「組成式 $A_xB_yC_z$ で示される材料からなる電極材料」は、「組成式 $A_xB_yC_z$ で示される材料を100%含んでいる電極材料」であってもよいし、また「組成式 $A_xB_yC_z$ で示される材料を主成分として、他の成分や元素を含んでいる電極材料」であってもよく、その具体例は後の段落【0021】において記載する。

【0012】

(2) Aの少なくとも一部がCu, Bの少なくとも一部がFeである(1)の電極材料とした。

CuおよびFeを含有する硫化物、セレン化物、あるいは硫化セレン化物は特に低抵抗化が可能であり電極材料として優れた特性を得ることができるものである。

(3) II-VI族化合物半導体上に請求項1あるいは2記載の電極材料を接合した

ことを特徴とする半導体素子とした。

【0013】

(4) 少なくとも表面がp型II-VI族化合物で構成された化合物半導体(100)上に
(1)～(2)の電極材料(10)を接合したことを特徴とする半導体素子とした。

化合物は $A_xB_yC_z$ は低抵抗であるため、従来用いられてきた配線材料（例えばAu線、ITO等々）を直接化合物 $A_xB_yC_z$ に接触させて配線を行うことが可能である。また、化合物 $A_xB_yC_z$ 上に電極金属(12)を積層し、これを配線材料との接触部として用いることも可能である。この場合、適正な電極金属材料の選択によって、配線と電極部分との密着性を高めこの部分の信頼性を向上させる効果を得ることなどが可能である。

【0014】

(5) (4)の半導体素子において、p型II-VI族化合物半導体(200)の正孔注入電極部が、

化合物 $A_xB_yC_z$ と該II-VI族化合物半導体半導体との固溶体材料(20)からなる積層構造を有する半導体素子とした。

ただし、化合物 $A_xB_yC_z$ は(1)または(2)の電極材料である。

【0015】

(6) (5)の半導体素子において、化合物 $A_xB_yC_z$ とII-VI族化合物半導体からなる固溶体材料が、化合物 $A_xB_yC_z$ とII-VI族化合物半導体との固溶体からなる正孔注入電極部における化合物 $A_xB_yC_z$ 成分が、表面からp型II-VI族化合物半導体方向に向けて連続的、もしくはステップ的に減少することを特徴とする半導体素子であることを特徴とする半導体素子とした。

ただし、化合物 $A_xB_yC_z$ は(1)または(2)の電極材料である。

【0016】

(7) (3)～(6)の半導体素子において、II-VI族化合物半導体が、II族元素として少なくともZnを含み、VI族元素として、S、Seから選ばれる少なくとも一種の元素を含む、ことを特徴とする半導体素子とした。

【0017】

(8) (3)～(7)の半導体素子において、前記半導体素子が半導体発光素子であ

る, ことを特徴とする半導体素子とした。

【0018】

黄銅鉱型（カルコパイライト型）化合物は、低抵抗 p 型半導体を得ることが容易であることが知られている。また、II-VI 族化合物半導体は閃亜鉛鉱（zinc blend）型構造をとるが、黄銅鉱型化合物は閃亜鉛鉱型構造と非常に類似した構造をとることが知られている。すなわち黄銅鉱型構造は、閃亜鉛鉱型構造と原子配置は同様にこの単位胞をやや歪ませて、z 軸方向に 2 段積層した構造である。

この構造の類似性に起因して、黄銅鉱化合物は II-VI 族化合物半導体との間に混晶を形成することができる。すなわち、黄銅鉱化合物は、II-VI 族化合物半導体と接合を形成する場合、接合部における歪みや欠陥生成のない原子レベルの傾斜構造を形成することが可能である。

【0019】

黄銅鉱化合物が II-VI 族化合物半導体と構造的および電氣的にスムーズに接合が可能である点、および黄銅鉱化合物が容易に低抵抗 p 型半導体に制御可能である点に着眼し、さらに黄銅鉱化合物の中でも低い抵抗率を実現可能である物質を選択して利用することで、新規で実用性に優れた p 型 II-VI 族化合物半導体の低抵抗オーミック電極を得ることが本発明の本質的な特徴である。

黄銅鉱型構造を有する化合物は多くの物が知られているが、本発明では 1 B 族元素 - 8 族元素 - カルコゲン元素から成る物質を選定する。これは、これらの物質が容易に優れた p 型低抵抗半導体を形成しうるからである。他の物質では十分な低抵抗化が困難であり、本発明の目的にかなう特性を得ることが困難である。

【0020】

黄銅鉱化合物の中でも Cu(In, Ga)Se_2 は太陽電池用材料として盛んに研究開発が行われており、工業的な利用の立場から現在代表的な黄銅鉱化合物のひとつである。しかしながら、その抵抗率は $10^{-2} \Omega\text{cm}$ が限界であるとされている（非特許文献 4）。これに比して、1 B 族元素 - 8 族元素 - S および／あるいは S e からなる化合物は、これ以上に低い抵抗率を得ることが可能である。特に 1 B 族元素として Cu, 8 族元素として Fe からなる CuFeS_2 系あるいは CuFeSe_2 系の材料は、薄膜での抵抗率が $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$ という低い値を

達成しうるものであり、低抵抗が要求される電極材料として好適である。Cu (In, Ga) Se₂ 系材料は上記のごとくやや抵抗率が高いため、電極材料として用いると抵抗が大きくなりジュール熱発生等の問題が生じる。

【0021】

化合物A_xB_yC_z からなる半導体電極材料の成分の含有比率は、
 $0.20 \leq X \leq 0.35$, $0.17 \leq Y \leq 0.30$, $0.45 \leq Z \leq 0.55$ (ただし, $X+Y+Z=1$) ,
であることが望ましい。

この範囲を超える成分比率であると、化合物が高抵抗であり本発明の目的にかなわない、あるいは黄銅鉱型以外の構造を有する相（例えばpyrite FeS₂, bornite Cu₅FeS₄など）が多量に生じII-VI族化合物半導体との間にオーミック接合が形成されにくい、という問題が生じる。

なお、元素半径およびそのとり得る電荷価数等を考慮すると、化合物A_xB_yC_z にはこの材料の上記のごとき特性を決定的に損なわない範囲において、10mol%程度を限度として、アルカリ元素、アルカリ土類元素、Zn, Cd, Al, Ga, In, Ge, Sn, As, Sbなどの元素が導入可能である。

【0022】

II-VI族化合物半導体としては、本発明の電極材料と容易に固溶体を形成する閃亜鉛鉱構造を有することが必要である。この観点から、II族元素としてZn, VI族元素としてS, Seから選ばれる元素からなる化合物、あるいはZnS_xSe_(1-x)のごときこれら化合物の混晶であることが望ましい。さらに、結晶構造として閃亜鉛鉱型が保存される範囲内においてわずかにMgやCdを含有することも可能である。接合を形成するII-VI族化合物半導体はその最表面が真性半導体の状態であっても接合可能であるが、少なくとも表面がp型であるとさらに好適である。最表面のp型層が従来知られているいわゆるコンタクト層として機能し、オーミック性接合形成をより容易にするためである。

【0023】

上記のとおり、p型II-VI族化合物半導体上にA_xB_yC_z を直接積層しオーミック接合を得ることが可能であるが、p型II-VI族化合物半導体との間の接合を、次のように構成することも可能である。

(1) II-VI族化合物半導体と $A_xB_yC_z$ とからなる固溶体材料をII-VI族化合物半導体に接合する。

$A_xB_yC_z$ とII-VI族化合物半導体は構造の類似性から固溶体を形成することができるので、このような構成が可能である。

【0024】

(2) II-VI族化合物半導体と $A_xB_yC_z$ とからなる固溶体材料であり、表面からI-VI族化合物半導体の方向に向けて、II-VI族化合物半導体の成分が連続的に増加する材料を配置する。

上記のとおり、構造の類似性からII-VI族化合物半導体と $A_xB_yC_z$ との固溶体は連続的に組成変化させることができるので、このような構成が可能である。

(3) II-VI族化合物半導体と $A_xB_yC_z$ とからなる固溶体材料の積層構造であり、表面からII-VI族化合物半導体の方向に向けて、II-VI族化合物半導体の成分がステップ状に漸増する材料を配置する。

上記のとおり、構造の類似性からII-VI族化合物半導体と $A_xB_yC_z$ との固溶体は連続的に組成変化させることができるので、このような構成が可能である。

【0025】

また、本発明は、II-VI族化合物半導体におけるp型オーミック接触電極の形成手法として、低抵抗で安定かつ毒性がなく生産性にすぐれた電極を形成する技術を提供するものであるが、発明者らは半導体発光素子として、発光層が同時二極性無機半導体材料で形成されていることを特徴とする半導体発光素子を出願している(特願2002-42154)。本発明の電極は、この構成の発光素子の電極としても利用することが可能である。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を、実施例によってさらに詳細に説明する。

[実施例1]

<電極材料合成>

Cu(純度99.99%)、Fe(純度99.99%)、S(純度99.9999%)の各粉末原料を、0.245:0.245:0.51(mol比)で含量2.0gとなるよう秤量・混合し、石英ガラス管

中におよそ 10^{-3} Torrで真空封入した。450℃-10時間、975℃-24時間の熱処理を施した。昇温速度および降温速度はともに2度/分とした。得られた材料を粉碎・細粒化しXRD (X線回折) 解析を行ったところ、黄銅鉱構造を有すると同定された。

【0027】

この材料を油圧プレス (圧力 500kgf/cm^2) によって径12mm、厚さ1.5mmのペレットに加圧成型した。このときの気孔率はおよそ10%であった。このペレットを用いて、伝導型確認のためにSeebeck効果起電力の測定を行ったところ、正の温度差 (8度) に対して負の起電力 (-0.41 mV) が得られ、p型伝導体であることがわかった。同様にこのペレットを用いて、電気抵抗率を4探針法で測定したところ、 $0.2\ \Omega\text{cm}$ であり良好な伝導性を有することが確認された。

【0028】

<成膜およびその膜の特性>

上記加圧成型ペレットを原料として、絶縁性のZnSe基板 (結晶面方位(100)) にMo製ボートを用いて加熱蒸着成膜を行った。基板温度は150℃とした。得られた厚さ $1.0\ \mu\text{m}$ の膜は、p型伝導を示しキャリア濃度 $2 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 、電気抵抗率 $6 \times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$ と非常に高い伝導特性を有することがわかった。抵抗率が原料ペレットにくらべて非常に小さくなったのは、成膜により緻密な粒子間接触が得られたためと考えられる。

XRD解析おこなったところ、この薄膜は黄銅鉱構造を有していた。また、ICP分析により膜の組成を確認したところ、 $\text{Cu}_{0.246}\text{Fe}_{0.242}\text{S}_{0.512}$ であり、ほぼ原料と同じであることがわかった。

【0029】

この膜上に径1mm-間隔3mmのAl電極を蒸着法により形成した。図2に示す電流-電圧特性のとおりこの電極間に非常に良好な低抵抗の接合が形成されていることがわかった。

ここではAlを電極金属として用いたが、この薄膜は高いキャリア濃度・高い伝導性を有するものであるため、電極金属に対する制限はなく、Au, In, Pt, Pd等他の金属でも同様電流-電圧特性が得られる。

【0030】

[実施例 2～18]

表 1 (図 17), および 表 2 (図 18) に示した組成で, 実施例 1 と同様に合成を行った。使用した Se, Ag, Co, Ni の純度は 99.99% である。実施例 1 と同様に抵抗率を測定したところ, 表 1 (図 17) および表 2 (図 18) に示すとおり, いずれも良好な低抵抗伝導体であることがわかった。XRD 解析を行ったところ一部の組成では黄銅鉱以外の相 (pyrite FeS_2 , bornite Cu_5FeS_4 など) が見られたが, その量は 5% 以下のわずかなものであり, ほば黄銅鉱構造の物質が合成されていることがわかった。

なお, 図 8 は, 実施例 1～8 および実施例 10～15 の組成を三角図プロットしたものである。図中, 点線 (---) で囲った領域は, 化合物 $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$ で, A を Cu, B を Fe, C を S とした時の, 本発明の電極材料の組成領域である。

【0031】

[参考例 1]

Cu, Fe, S を mol 比で 0.40:0.15:0.45 となるよう秤量混合し, 実施例 1 と同様に合成を行った。抵抗率を測定したところ, $3\ \Omega\text{cm}$ と大きい値を示した。XRD 解析を行ったところ黄銅鉱相はわずかであり, bornite Cu_5FeS_6 が多量に含まれていることがわかった。

[参考例 2～3]

表 3 (図 19) に示した組成で, 実施例 1 と同様に合成を行った。抵抗率を測定したところ表 3 (図 18) に示すとおり大きい値を示した。XRD 解析を行ったところ黄銅鉱相はわずかであり, 参考例 2 では FeS_2 , 参考例 3 では CuFe_2S_3 が多量に含まれていることがわかった。

【0032】

[実施例 16]

<成膜と接触抵抗>

高抵抗 GaAs 基板上に MBE (分子線エピタキシー) 法で成膜した N ドープ p-ZnSe (キャリア濃度 $2 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$) 上に, 実施例 1 と同様に合成した材料を原料として, 図 3 に示す円形状 (径 $1\text{mm}\ \phi$ の中央電極, その周囲に 0.2mm の間隔をおいて

外径3mmφの外周電極)で、基板温度を150℃として蒸着成膜を行った。さらにこの上に同形状でAlを蒸着成膜した。

【0033】

図3は実施例16の円形電極の形状を示す図である。この円形電極を用いて測定された、この電極間の電流-電圧特性は、図4に示すとおりであり、しきい電圧のない線形の特性を示した。

さらに、特許文献4(特開平6-333958)と同様に、トランスマッションラインモデル(TLM)パターンを、実施例1と同様に合成した材料を原料として、上記同様に上記Nドープp-ZnSe上に形成し、さらにこのパターン上に同形状でAlを蒸着成膜した。

このパターンを用いて接触抵抗を評価したところ、 $5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ と良好な値を示した。

上記実施例では、p型II-VI族化合物半導体としてZnSeを用いたが、他の同族化合物半導体、例えばZnSSe、ZnMgSe、ZnMgSSe等を用いても同様の効果がある。

【0034】

<ダイオード作製>

図5は実施例16のダイオードを模式的に示す図である。この図に示された構造のダイオードを作製した。抵抗率 $2 \Omega \text{cm}$ のn型ZnSe単結晶基板(結晶面方位(100))上に、上記と同様にMBE(分子線エピタキシー)法でNドープp-ZnSe(キャリア濃度 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)を成膜した。さらにこの上に実施例1と同様に合成した材料を原料としておよそ1mmφで厚さ $0.5 \mu\text{m}$ の蒸着を行い、さらにこの上に同形状でAl($0.1 \mu\text{m}$ 厚)を蒸着成膜した。これを電極Aとする。なお、このAl蒸着の際、図のように電極Aからの距離およそ2mmの位置のn-ZnSe基板上にも直接Alの蒸着膜を取り付けた。これを電極Bとする。この後、基板ごと350℃-2分の熱処理を施した。

電極Aを正極、電極Bを負極としてその電流-電圧特性を観察した。図6に示すとおり+3V付近にしきい値を示す整流特性が得られた。

このしきい値以上の電圧印加では、p-ZnSe/n-ZnSeの界面からピーク波長およそ465nmの発光が観察された。

【0035】

[実施例 17]

< $(\text{Cu}_{0.245}\text{Fe}_{0.245}\text{S}_{0.51})_{0.9}-(\text{ZnSe})_{0.1}$ 固溶体の合成とその特性 >

実施例 1 と同様に合成した Cu-Fe-S 化合物と ZnSe 粉末（純度 99.999%）を、mol 比 9:1 で混合・細粒化した。これを実施例 1 と同様に加圧成型しペレット化した。このペレットを石英ガラス管中におよそ 10^{-3} Torr で真空封入し、 950°C —8 時間の焼成熟処理を施した。ペレットを取り出し XRD 解析を行ったところ、ZnSe 原料に見られた閃亜鉛鉱型構造が見られず、黄銅鉱型構造を有しており、ZnSe が $\text{Cu}_{0.245}\text{Fe}_{0.245}\text{S}_{0.51}$ に固溶したことがわかった。

上記焼成処理を行った材料が p 型伝導を示し、抵抗率 $12\ \Omega\text{cm}$ を有することを確認した。

【0036】

< 成膜およびその膜の特性 >

上記焼成処理ペレットを原料として、絶縁性の ZnSe 基板（結晶面方位 (100)）に Mo 製ボートを用いて加熱蒸着成膜を行った。基板温度は 150°C とした。得られた厚さ $1.0\ \mu\text{m}$ の膜は、p 型伝導を示し抵抗率 $3 \times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ と非常に高い伝導特性を有することがわかった。XRD 解析おこなったところ、この薄膜は黄銅鉱構造を有していた。

この膜上に径 1mm—間隔 3mm の Al 電極を蒸着法により形成し電流—電圧特性を観察したところしきい電圧のほぼ見られない線形の特性が得られた。電極間に非常に良好な低抵抗のオーミック接合が形成されていることがわかった。

【0037】

< ダイオード作製 >

実施例 1 で合成した材料を上記 $(\text{Cu}_{0.245}\text{Fe}_{0.245}\text{S}_{0.51})_{0.9}-(\text{ZnSe})_{0.1}$ 固溶体に変更した以外は実施例 16 と同様に、ダイオードを作製した。図 6 と同様な良好な整流特性が得られた。また、しきい値以上の電圧印加では、p-ZnSe/n-ZnSe の界面からピーク波長およそ 465nm の発光が観察された。

【0038】

[実施例 18]

実施例 17 と同様に、実施例 1 と同様に合成した Cu-Fe-S 化合物と ZnSe 粉末（純度 99.999%）を mol 比 9:1, 5:5, 1:9 とした材料を合成した。各材料を α , β , γ とする。これらの材料を用いて実施例 16, 17 と同様に、ダイオードを作製した。図 7 に模式図を示すとおり、 $\text{Al} / \alpha / \beta / \gamma / \text{p-ZnSe} / \text{n-ZnSe}$ からなる積層構造を有している。 α , β , γ 各層の厚さはそれぞれ $0.15 \mu\text{m}$ である。図 6 と同様な良好な整流特性が得られた。また、しきい値以上の電圧印加では、 $\text{p-ZnSe} / \text{n-ZnSe}$ の界面からピーク波長およそ 465nm の発光が観察された。

【0039】

[実施例 19]

実施例 18 で作製した α , β , γ を高抵抗 ZnSe 基板上に $\alpha / \beta / \gamma / \text{ZnSe}$ の構造で蒸着成膜（各層の厚さ $0.15 \mu\text{m}$ ）を行い、さらに 350°C —5 分の熱処理を加えた。この膜の元素濃度分布を SIMS（二次イオン質量分析）で観察したところ、 α , β , γ の界面があいまいになっており、 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ の順に Zn および Se の含有量が連続的に増加していることがわかった。実質的に $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ のように連続的に組成が変化していることがわかった。

【0040】

実施例 18 で作製したダイオードに 350°C —5 分の熱処理を加え、電流—電圧特性を観察したところ、図 6 と同様な良好な整流特性が得られた。実施例 18 では $\alpha / \beta / \gamma$ のステップ状に成分比が変化する積層構造であったが、この例のように実質的に連続的な組成変化を持たせた場合も、良好な特性が得られることがわかった。

また、しきい値以上の電圧印加では、 $\text{p-ZnSe} / \text{n-ZnSe}$ の界面からピーク波長およそ 465nm の発光が観察された。

【0041】

[実施例 20]

n 型 ZnSe 単結晶基板と N ドープ p-ZnSe の間にノンドープ ZnSe を挿入した以外は実施例 16 と同様のダイオードを作製した。発光層を形成する同時二極性半導体としてノンドープ ZnSe を利用したことになる。ノンドープ ZnSe 層は実施例 16 と同様に MBE 法で作製した。ノンドープ ZnSe, N ドープ p-ZnSe 各層の厚さはそれ

ぞれ 100nm, 500nm とした。このダイオードの電圧電流特性曲線を図 9 に示す。良好なダイオード特性が得られた。図 10 は +5V を印加した際に得られた発光スペクトルである。460nm にピークを持つ発光が得られた。

【0042】

〔実施例 21〕

ノンドープ ZnSe 層に替えて 100nm 厚さの Cu と Al をドープした ZnSe (ZnSe:Cu, Al) 層を挿入した以外は実施例 20 と同様のダイオードを作製した。Cu と Al の各濃度は 1×10^{-3} 原子パーセントとした。このダイオードの電圧電流特性曲線を図 11 に示す。良好なダイオード特性が得られた。図 12 は +5V を印加した際に得られた発光スペクトルである。600nm 付近にピークを有する発光であった。両電極から注入されたキャリアが Cu, Al イオン対に捕獲され再結合発光したものと考えられる。

【0043】

〔実施例 22〕

ノンドープ ZnSe 層に替えて 100nm 厚さの PbSe ナノ結晶分散 ZnSe 層を挿入した以外は実施例 20 と同様のダイオードを作製した。PbSe ナノ結晶分散 ZnSe 層の作製は次のように行った。

MBE 成膜装置を用い、Zn セルおよび Se セルから、各成分の分子線を放出させるとともに、有機溶剤に分散した ZnSe 被覆 PbSe ナノ結晶 (直径 4.8 nm、粒径平均値に対する粒径標準偏差の比 (CV 値) 3 %) を、エレクトロスプレー法により、分子線として放出し、3 分子線ともに基板に照射して、PbSe ナノ結晶の分散した ZnSe 薄膜を成膜した。PbSe ナノ結晶の体積分率は 3% 程度である。

このダイオードの電圧電流特性曲線を図 13 に示す。良好なダイオード特性が得られた。図 14 は +5V を印加した際に得られた発光スペクトルである。525nm 付近にピークを有する発光であった。

【0044】

〔実施例 23〕

実施例 16 において N ドープ p-ZnSe と Al 電極との間に挿入した材料を、Cu-Fe-S 材料と p-ZnSe との交互堆積膜に変更した以外は実施例 16 と

同様にダイオードを作製した。Cu-Fe-S材料とp-ZnSeとの交互堆積膜は、次のとおり作製した。Cu-Fe-S材料は実施例1で作製したものと同様であり、その膜厚が下方から0.4nm, 0.4nm, 0.6nm, 0.8nm, 1.0nm, 1.2nm, 1.4nmである。ZnSeの膜厚は一律に2nmである。この交互堆積膜の最上部には上記Cu-Fe-S材料を1μmの膜厚で成膜した。成膜はMoボートを用いた抵抗加熱蒸着法で行った。図15のように実施例16と同様に良好な整流特性が得られ、図16のようにしきい値以上の電圧印加によってp-ZnSe/n-ZnSeの界面からピーク波長およそ465nmの発光が観察された。この構造は、実質的に表面からp型ZnSeに向けてCu-Fe-S材料の成分が漸減した結晶を形成していることになる。このような構造で傾斜組成を持たせ機能させることも可能である。

【0045】

なお、これら実施例では化合物 $A_xB_yC_z$ および $A_xB_yC_z$ とII-VI族化合物半導体との固溶体材料の成膜を抵抗加熱真空蒸着法を用いて行なったが、他の成膜技術すなわち電子ビーム蒸着法やMBE法などによっても同様の効果が得られるものである。また、これら実施例では製膜の原料に、 $A_xB_yC_z$ および $A_xB_yC_z$ とII-VI族化合物半導体との固溶体材料を用いたが、原料として、例えば硫化物 Cu_2S , FeS_2 , ZnS , セレン化物 Cu_2Se , $FeSe_2$, $ZnSe$ などを用いることも可能である。さらには、Cu, Fe, Zn, S, Se等の単体を原料に用いることも可能である。それぞれの製膜技術において適当な原料を選定し使用することが可能である。

【0046】

【発明の効果】

以上のとおり、本発明によれば、II-VI族化合物半導体におけるp型オーミック接触電極の形成手法として、低抵抗で安定かつ毒性がなく生産性にすぐれた電極を形成する技術が提供され、II-VI族化合物半導体素子において、低しきい値、長寿命素子などが実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による半導体素子の構成概念図である。

【図 2】

実施例 1 で述べた、本発明による Cu-Fe-S 膜の電流 - 電圧特性の一例を示す図である。

【図 3】

実施例 16 の円形電極の形状を示す図である。

【図 4】

実施例 16 の円形電極を用いて測定した電流 - 電圧特性を示す図である。

【図 5】

実施例 16 で示したダイオードを模式的に示す図である。

【図 6】

実施例 16 で示したダイオードの電流 - 電圧特性を示す図である。

【図 7】

実施例 18 で示したダイオードを模式的に示す図である。

【図 8】

実施例 1 ～ 15 にかかる図であり、その組成を三角図プロットした図である。

【図 9】

実施例 20 にかかり、ダイオードの電圧電流特性を示す図である。

【図 10】

実施例 20 にかかり、ダイオードの発光スペクトルを示す図である。

【図 11】

実施例 21 にかかり、ダイオードの電圧電流特性を示す図である。

【図 12】

実施例 21 にかかり、ダイオードの発光スペクトルを示す図である。

【図 13】

実施例 22 にかかり、ダイオードの電圧電流特性を示す図である。

【図 14】

実施例 22 にかかり、ダイオードの発光スペクトルを示す図である。

【図 15】

実施例 23 にかかり、ダイオードの電圧電流特性を示す図である。

【図 16】

実施例 23 にかかり, ダイオードの発光スペクトルを示す図である。

【図 17】

実施例 1 ~ 15 にかかり, その組成と測定された抵抗率のデータを表 1 に示した図である。

【図 18】

実施例 16 ~ 18 にかかり, その組成と測定された抵抗率のデータを表 2 に示した図である。

【図 19】

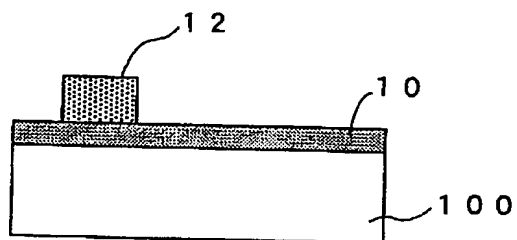
参考例 1 ~ 3 にかかり, その組成と測定された抵抗率のデータを表 3 に示した図である。

【符号の説明】

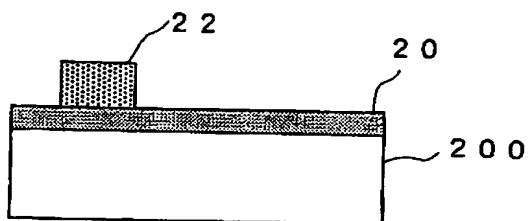
- 12 電極金属 w
- 10 $A_xB_yC_z$ 化合物電極材料
- 100 p 型 II-VI 族化合物半導体
- 22 電極金属
- 20 化合物 $A_xB_yC_z$ と II-VI 族化合物半導体半導体との固溶体材料
- 200 p 型 II-VI 族化合物半導体
- 32 電極金属
- 30 化合物 $A_xB_yC_z$ と II-VI 族化合物半導体からなる固溶体材料において化合物 $A_xB_yC_z$ 成分が, 表面から p 型 II-VI 族化合物半導体方向に向けて連続的に減少する材料
- 300 p 型 II-VI 族化合物半導体
- 42 電極金属
- 40 化合物 $A_xB_yC_z$ と II-VI 族化合物半導体からなる固溶体材料において化合物 $A_xB_yC_z$ 成分が, 表面から p 型 II-VI 族化合物半導体方向に向けてステップ的に減少する材料
- 400 II-VI 族化合物半導体

【書類名】 図面

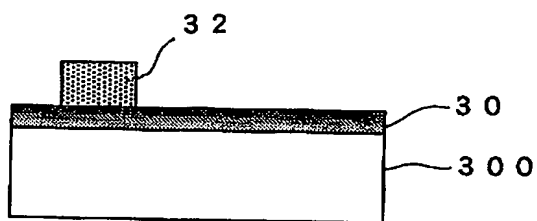
【図 1】



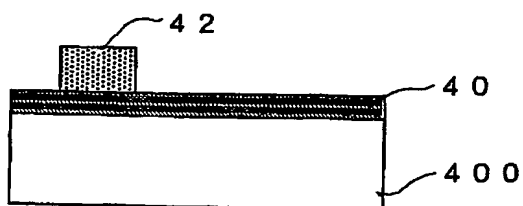
(1)



(2)

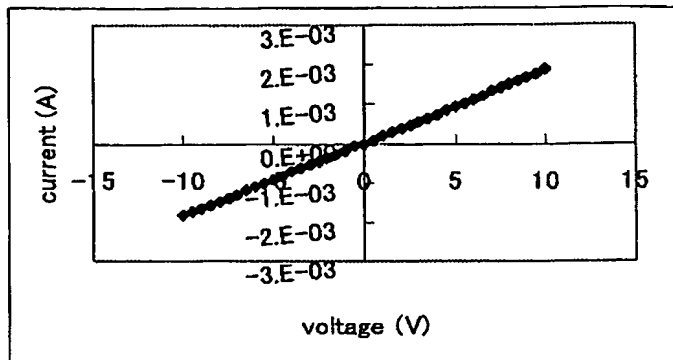


(3)

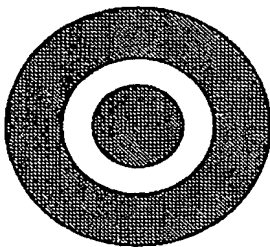


(4)

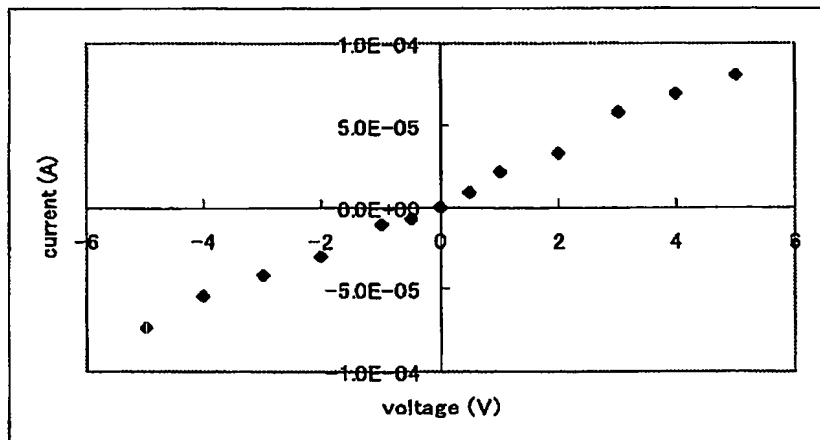
【図 2】



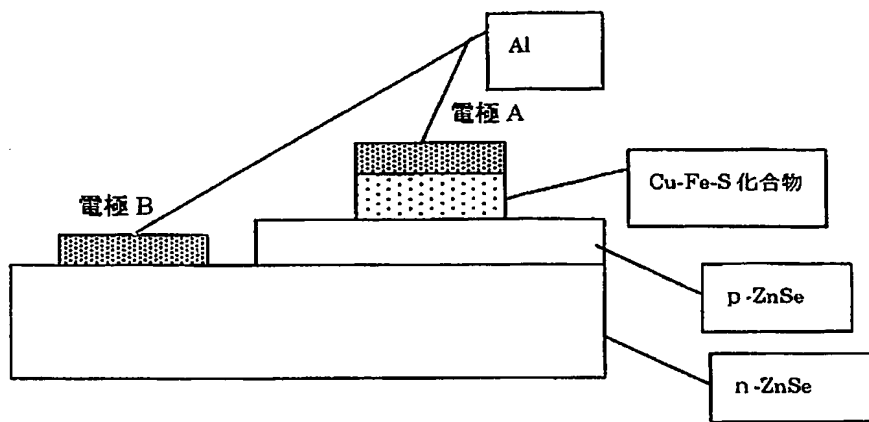
【図 3】



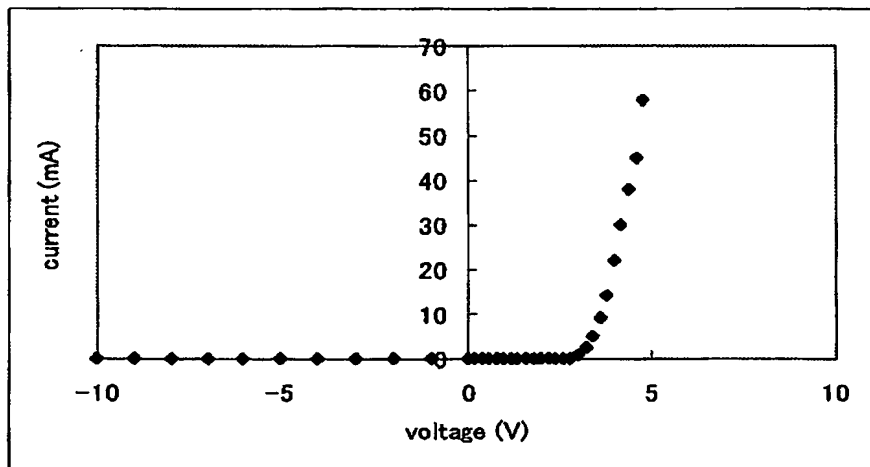
【図 4】



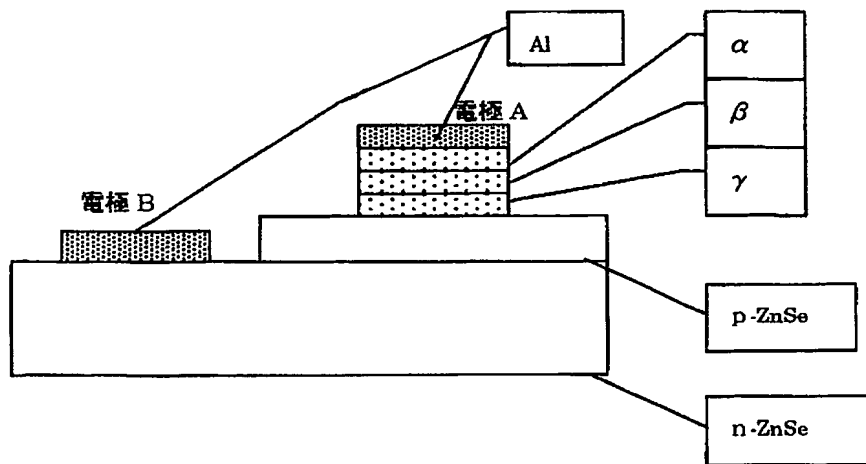
【図 5】



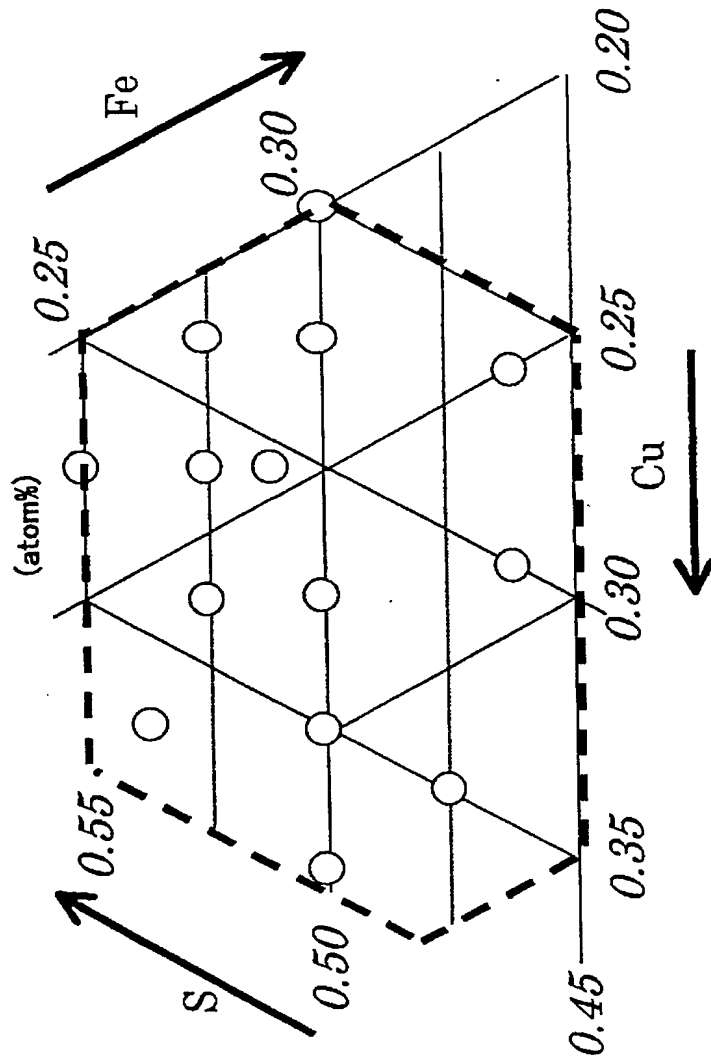
【図 6】



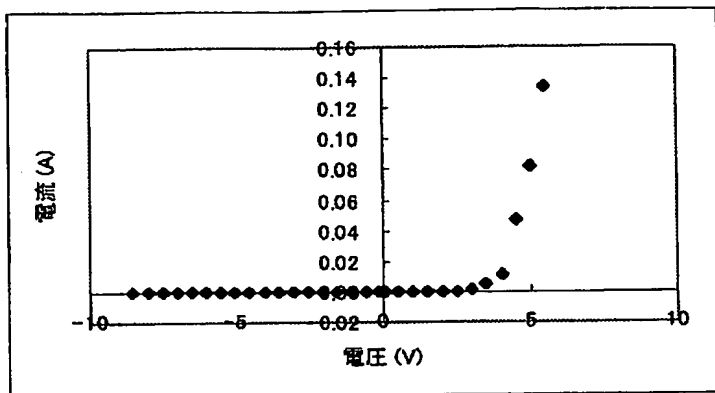
【図 7】



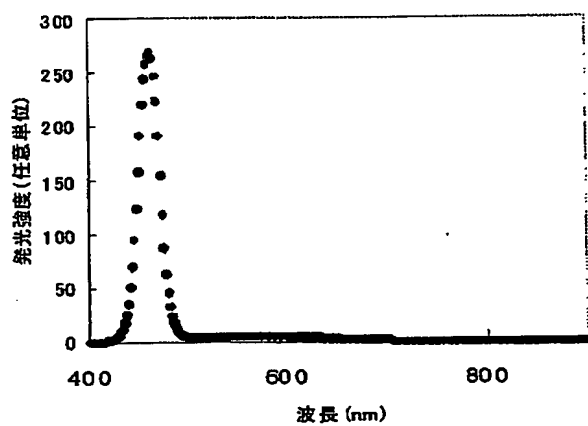
【図 8】



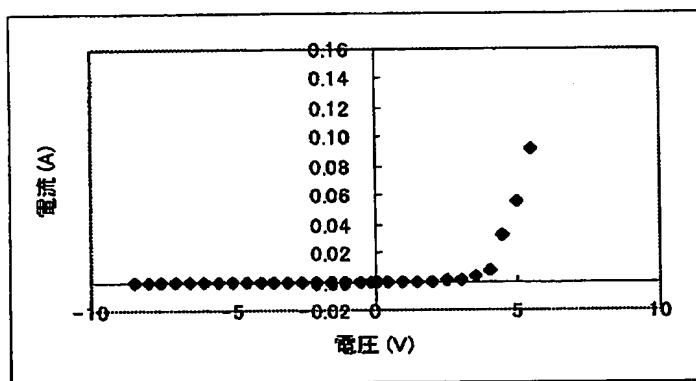
【図 9】



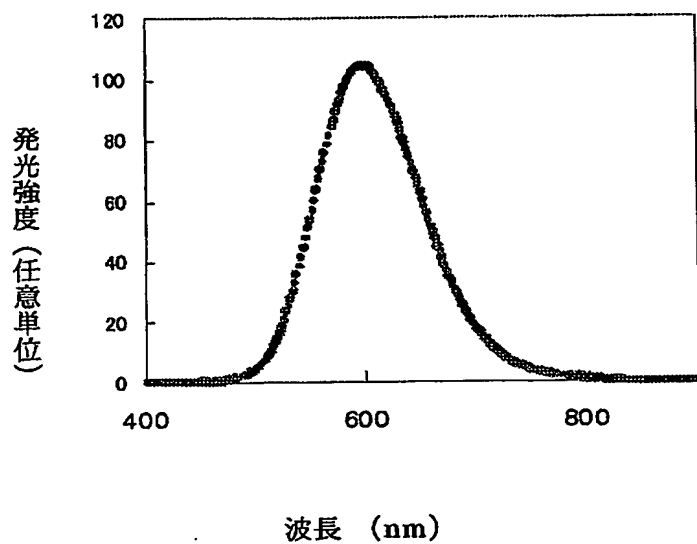
【図 10】



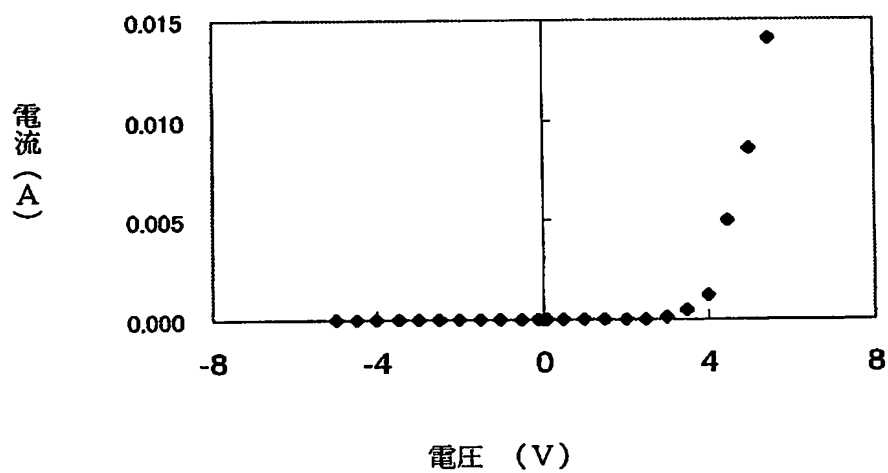
【図 11】



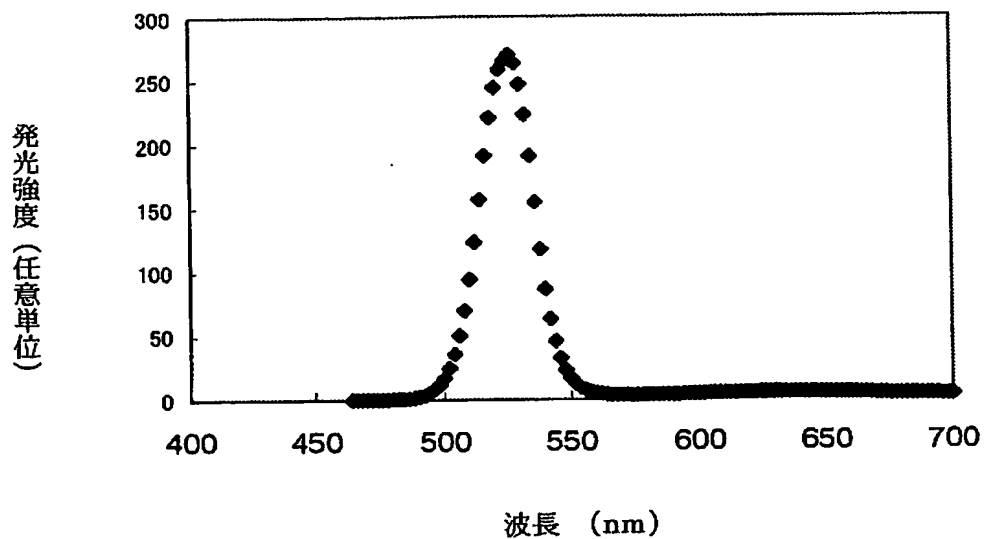
【図 12】



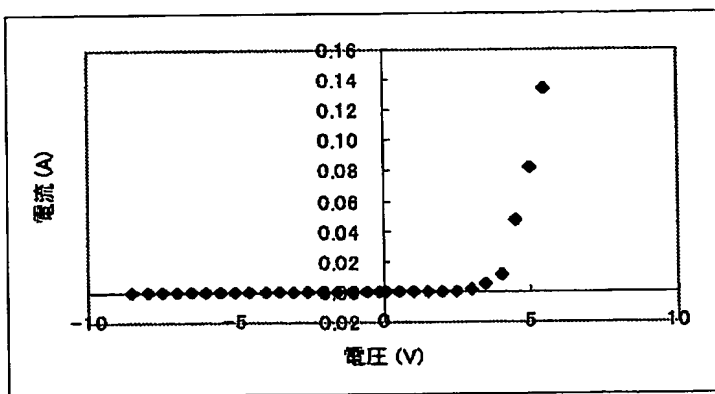
【図 13】



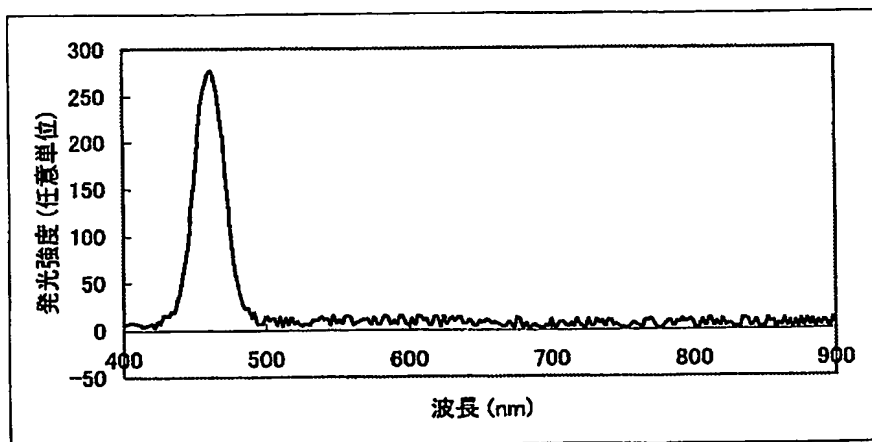
【図 14】



【図 15】



【図 16】



【図 17】

(組成はatom%表示)

[表 1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
Cu	24.5	27.5	30.0	23.8	26.5	22.5	32.5	32.5	25.0	20.0	22.5	21.0	27.5	28.8	25.0
Fe	24.5	22.5	20.0	23.8	21.0	22.5	17.5	20.0	25.0	30.0	27.5	26.5	18.8	25.0	28.8
S	51.0	50.0	50.0	52.5	52.5	55.0	50.0	47.5	10.0	50.0	50.0	52.5	53.7	46.2	46.2
Se								40.0							
[合計]	100.0	100.0	100.0	100.1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
抵抗値 $\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$	200	32	5.5	55	10	3.7	9	23	50	41	85	31	7	30	45

【図 18】

〔表2〕

	実施例16	実施例17	実施例18
Cu	22.0	27.5	27.5
Ag	5.5		
(1B族元素含量)	27.5	27.5	27.5
Fe	22.5	20.0	20.5
Co		2.5	
Ni			2.0
(8族元素含量)	22.5	22.5	22.5
S	50.0	50.0	50.0
Se			
〔合計〕	100.0	100.0	100.0
抵抗率($\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$)	52	43	48

【図 19】

〔表3〕

	参考例1	参考例2	参考例3
Cu	40.0	20.0	20.0
Fe	15.0	20.0	35.0
S	45.0	60.0	45.0
〔合計〕	100.0	100.0	100.0
抵抗率($\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$)	3000	1500	2010

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 II-VI族化合物半導体における p 型オーミック接触電極の形成手法として、低抵抗で安定かつ毒性がなく生産性にすぐれた電極を形成する材料を提供し、すぐれた半導体素子を提供すること。

【解決手段】 組成式 $A_xB_yC_z$ (A : 1 B族金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素, B : 8 族金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素, C : SあるいはSeから選ばれる少なくとも1種の元素) で示される材料からなる半導体電極材料とした。ただし, X, Y, Zは $X+Y+Z=1$ であり, $0.20 \leq X \leq 0.35$, $0.17 \leq Y \leq 0.30$, $0.45 \leq Z \leq 0.55$ とする。

【選択図】 図 1

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 D2412-HOY
【提出日】 平成16年 4月 5日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-122978
【補正をする者】
【識別番号】 000113263
【氏名又は名称】 HOYA株式会社
【代理人】
【識別番号】 100086368
【弁理士】
【氏名又は名称】 萩原 誠
【電話番号】 03-3455-4523
【手続補正1】
【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 発明者
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【発明者】
【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内
【氏名】 川副 博司
【発明者】
【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内
【氏名】 柳田 裕昭
【発明者】
【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内
【氏名】 折田 政寛

特願 2003-122978

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000113263]

1. 変更年月日	2002年12月10日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都新宿区中落合2丁目7番5号
氏 名	H O Y A 株式会社